

特開平1-289829(2)

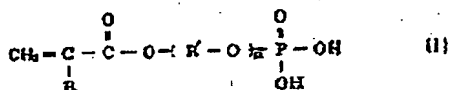
性、防水性、防錆性に優れたビニル炭性アクリド樹脂の製造法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(A)油長30～60の半乾性油あるいは乾性油炭性アクリド樹脂20～80重量% (固相分)。

(B) α, β-エチレン性不飽和化合物7.5～13重量% (固相分) 及び

(C)一般式(I)：



(式中、Rは水素又はメチル基を示し、RはC₂H₅又はC₆H₅を示し、nは1～2の数を示す)で表される化合物0.5～7重量% (固相分)を重量が100重量%になるように配合し、反応させることを特徴とするビニル炭性アクリド樹脂の製造法に関する。

本発明に使用する(A)油長30～60の半乾性油あるいは乾性油炭性アクリド樹脂は、半乾性油あ

り乾性油、例えば大豆油、アーム油、脱水和油、ナフラー油、猪膏油若しくはこれらの脂肪酸とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘキサフル酸、トリメリット酸又はこれらの無水物のような多価酸とニチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンタグリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリストール等の多価アルコール及び必要に応じて添加する、エーテル安基酸のような一価基酸を水酸基/カルボキシル基(モル比)が1.1/1.0～1.6/1.0(モル比)になるように配合してエステル化反応をすることによって製造することができる。エステル化反応に際し、油を用いる時は、油とグリセロールでエステル交換反応を用い、200～250℃でエステル交換反応を行った後、他の酸成分を加え、エステル化反応を行う。エステル化反応は窒素ガス、

反応ガス等の不活性ガスの存在下、150～250℃でキシレン、トルエンのような溶剤を添加し、脱水しながらエステル化反応を進めることができる。エステル化の終点は、通常硬固及び溶剤粘度で適宜決定することができる。

収率が低いと、防水性、耐アルカリ性が低下しやすいので、硬固は2.5以下が好ましい。また、粘度は低すぎると、ビニル化後の分子量が小さく、乾燥性が低下しやすく、高すぎると、ビニル炭性アクリド樹脂を製造するに際しグ化しやすい。粘度はワニス中の固相分、油長、水酸基/カルボキシル基、使用する原料の組成によって変わる。

本発明の(A)成分である半乾性油あるいは乾性油炭性アクリド樹脂は、油長30～60とされるが、油長が30未満では硬化性が劣る。また、60を超える場合は、耐食性が劣る。

本発明において、(A)油長30～60の半乾性油あるいは乾性油炭性アクリド樹脂は、20～80重量%の範囲で使用される。

(A)油長30～60の半乾性油あるいは乾性油炭

性アクリド樹脂の使用量が20重量%未満であると、アクリド樹脂の特長である耐熱性、耐腐蝕性の性質を損う。また、80重量%を超えると、本発明の目的とする乾燥性の向上が不十分となる。

本発明で用いる(B) α, β-エチレン性不飽和化合物としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、α-エチルスチレン、α-クロルスチレン、ビニルトルエン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸α-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を有する不飽和化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミノ基を有するα, β-エチレン性不飽和化合物、更にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、

特開平1-289829(3)

メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物が挙げられる。これらのうち極性基を有する化合物は、例えば塗料の増粘剤、硬化重合阻害剤の場合の重合防止剤として用いることができるので好ましい。特にヒドロキシル基を有する化合物は本発明によつて得られる樹脂を、ポリイソシアネート或いはアミノ樹脂と併用して用いる場合に有効である。

図1 α , β -エチレン性不飽和化合物中に、その全炭素に対して10重量%〜30重量%ヒドロキシル基を有する化合物を含有させることが好ましい。本発明方法において、図1 α , β -エチレン性不飽和化合物は、72.5〜13重量%の範囲で使用される。図1 α , β -エチレン性不飽和化合物の使用量(ビニル炭素量)が13重量%未満であると、本発明の目的とする乾燥性の向上が不十分となる。また、72.5重量%を超えると、アルキド樹脂の増長である肉付き、防錆性等の性能を損う。

本発明で用いる図1一般式(I)で示される化合物としては、例えばアジドホスホオキシエチルアクリ

レート、アジドホスホオキシエチルメタクリレート、アジドホスホオキシプロピルアクリレート、アジドホスホオキシプロピルメタクリレートがある。これらのなかでアジドホスホオキシエチルメタクリレートが好ましく、このものは、ホスマーIIの商品名でエニケイカル株式会社から市販されている。

図1一般式(I)で示される化合物は、図1一般式(I)で表される化合物の使用量が、4.5重量%未満であると、本発明の目的である防錆性の増進を十分確保できない。また、7重量%を超えると塗料の耐水性及び耐アルカリ性が低下する。

本発明のビニル型性アルキド樹脂は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を格別混合液、バルク混合液等、公知の方法により重合反応させることによつて得られる。例えば、反応器中に(A)成分及びキレン、トルエン等の溶剤を仕込み、80〜160℃、好ましくは120〜150℃で前記一般式(I)の化合物及び過酸化1-ブチル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を含む(B)成分を1〜5時間かけて均

一に滴下して粘度が飽和するまで反応させることにより得られる。このとき、必要に応じて重合抑制剤、例えばメルカプタン化合物、キノン類も使用できる。図1成分は一部(A)成分と同時に仕込んで良い。

本発明により製造されたビニル型性アルキド樹脂を塗料として使用する場合には、顔料と相溶するエポキシ樹脂、アクリル樹脂、有機溶剤、増粘剤等を加えて塗料とすることもできる。更に適当な顔料等の着色剤も使用でき、本発明において制限するものではない。樹脂の希釈剤として脂肪族、エステル類、ケトン類の使用が可能である。

以上のように本発明によつて得られたビニル型性アルキド樹脂は、ポリイソシアネート、金属ドライヤ等と組合せて高強度塗料に、またメラミン樹脂と併用して接着剤として使用したとき、防錆性の優れた塗料にすることができる。

(実施例)

次に、実施例をあげて本発明をさらに詳しく説

明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

原料アルキド樹脂[(A)成分]の製造例1

大豆油脂肪酸750g、脱水ヒマン油脂肪酸750g、トリメチロールプロパン282g、ペンタエリスリトール53.9g、脱水フタル酸874gを5Lの四つ口フラスコにとり、窒素気流中でキシレン溶液下に150〜220℃で縮合水を抜き取りながら反応を行った。220℃に保温中は設備で反応を監視し、酸価10.5で反応終点とした。

得られた樹脂の60%キシレン溶液の粘度は、ガードナーホルド粘度計でU-Vであった。

原料アルキド樹脂[(A)成分]の製造例2

脱水ヒマン油1050g、トリメチロールプロパン366g、水酸化リチウム0.10gを5Lの四つ口フラスコに仕込み、窒素ガスを通じながら240℃で1時間エステル交換反応を行った。次に脱水フタル酸1864g、トリメチロールプロパン606g及び安息香酸84gを加え、製造例

特開平1-289829(4)

1と同様にエステル化反応を行い、酸価155で反応終点とした。

得られた樹脂の60℃キシレン溶液の粘度は、B-Yであった。

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例3

大豆油954g、トリメチロールプロパン1564g、無水フタル酸1480g及び無水マレイン酸42gを5ℓの四つ口フラスコ中に仕込み、製造例1と同様にしてエステル化反応を行い、酸価195で反応終点とした。

得られた樹脂の60℃キシレン溶液の粘度は、Z-Yであった。

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例4

大豆油2770g、ペンタエリスリトール588g及び水酸化リチウム0.1gを5ℓの四つ口フラスコにとり、240℃で2時間エステル交換反応を行い、次に、無水フタル酸940g及び無水マレイン酸40gを加え、製造例1と同様にしてエステル化反応を行い、酸価123で反応終点とした。得られた樹脂の60℃キシレン溶液の粘度は、

gを5ℓの四つ口フラスコにとり、130℃で加熱溶解した。次に予め準備したスチレン275g、メタクリル酸メチル275g、メタクリル酸2-エチルヘキシル100g、ロスマーM50g、通気臭香酸1-ブチル21g及びキシレン300gの混合液を製造例1と同様に反応させた。得られたビニル活性アルキド樹脂は、加熱残分55.5であった。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はX-Y(ガードナー、25℃)、酸価は144を示した。

実施例3

アルキド樹脂を原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例2で製造したものに代えた以外は、実施例2と同様にして反応を行い、加熱残分55.3%のビニル活性アルキド樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はY-Z(ガードナー、25℃)、酸価は135を示した。

比較例1

実施例1のロスマー混合物のロスマーM20g

M-Nであった。

実施例1

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例1で得たアルキド樹脂600g(固型分)とキシレン400gを2ℓの四つ口フラスコにとり、130℃で加熱溶解した。次に、予め準備したスチレン200g、メタクリル酸メチル100g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル80g、ロスマーM(ユニケミカル株式会社製アンソンドモスホキシエチルメタクリレート)20g、通気臭香酸1-ブチル120g及びキシレン200gの混合液を窒素ガス流下下に3時間かけて均一に滴下し、その後140℃に昇温し、4時間反応を行い加熱残分62.8%のビニル活性アルキド樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はY-W(ガードナー、25℃)、酸価は68を示した。

実施例2

原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例1で得たアルキド樹脂300g(固型分)とキシレン500

gを5ℓの四つ口フラスコにとり、130℃で加熱溶解した。次に予め準備したスチレン275g、メタクリル酸メチル275g、メタクリル酸2-エチルヘキシル100g、ロスマーM50g、通気臭香酸1-ブチル21g及びキシレン300gの混合液を製造例1と同様に反応させた。得られたビニル活性アルキド樹脂は、加熱残分55.5であった。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はX-Y(ガードナー、25℃)、酸価は144を示した。

比較例2

アルキド樹脂を原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例3のアルキド樹脂に置き換えた以外は、実施例2と同様にして反応を行い加熱残分55.4%の樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はZ-Y(ガードナー、25℃)、酸価は141を示した。

比較例3

アルキド樹脂を原料アルキド樹脂〔A成分〕の製造例4のアルキド樹脂に置き換えた以外は、実施例2と同様に反応を行い加熱残分55.4%の樹脂を得た。このものをキシレンで希釈し50重量%に調整した。粘度はY-Z(ガードナー、25℃)、酸価は138を示した。

実施例

特開平1-289829(5)

塗膜材料の作成

実施例1～3及び比較例1～3で得たビニル炭素アルキド樹脂(50重量%)を使用して第1表に示す割合により、塗料を製造した。その際、まず、第1表に示した1成分を300mgの容器に取り、ペイントシニカで1時間分散させ、そのほかに成分を加え、塗料を調整した。製造した塗料を脱脂した0.8mm×70×150mmの冷間圧延鋼板に乾膜厚が25～30μmになるように塗布し、25℃で7日間自然乾燥した。得られた塗膜について特性試験を行い、その結果を第2表に示した。

なお、試験は、下記の方法により行った。

① 耐水性

塗膜を乾燥後30分後に水道水(20℃)に24時間浸漬したときの外面で判定する。

② ゴパン目試験

塗膜にゴパン目状に100本の切り傷を付け、塗膜が剥離しない目数で評価する。

③ 耐ガソリン性

20℃のガソリンに4時間浸漬した後の塗膜の状態を観察した。

④ 塩水噴霧試験

塗膜にカフナーナイフで傷を引いた後、5%塩水が35℃で噴霧されている状態で144時間放置し、傷のふくれ幅を測定する。

⑤ 塩漬試験

40℃で、浸漬98%の塩液に48時間保存した後の塗膜の状態を観察した。

第1表 塗料配合

材 料	配合量 (重量部)	製造者
ビニル炭素アルキド樹脂 (50重量%樹脂)	50.0	
キレレン	120	
三菱カーボン黒A100	25	三菱化成工業
炭素性炭酸バリウム	225	秀化学
Kホワイト85*	200	帝産化工
Disparbyk 101**	05	Malinckod社
ガラスビーズ	110	
ビニル炭素アルキド樹脂 (50重量%樹脂)	30.0	
キレレン	30.0	
6%ナフテン酸コバルト	0.4	
24%ナフテン酸マンガン	1.0	
ハイアロンM-1***	0.6	東亜合成化学工業

注:

* Kホワイト85=防錆顔料(リン酸アルミニウム)

** Disparbyk 101=分散助剤

*** ハイアロンM-1=かわばり防止剤(ノナルエチルクロトンオキシム)

第2表 塗膜特性試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
アルキド樹脂割合(重量%)	50	50	95	50	25	70
ビスアミン配合量(重量%)	2	5	5	—	5	5
ビニル炭素樹脂量(重量%)	28	48	45	40	65	65
乾燥時間(分)	13	7	6	12	4	11
乾燥30分後の耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
ゴパン目試験	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100	80/100
耐ガソリン性(4時間浸漬)	異常なし	異常なし	僅か剥離	異常なし	異常なし	異常なし
塩水噴霧試験(144時間)	1~1.5	0.5~1	1~1.5	4~5	1~1.5	3~4
塩漬試験(40℃, 98%塩液, 48時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

* 固成分の配合量

特開平1-289829 (6)

(発明の効果)

以上の実験結果から明らかなように、本発明により製造された樹脂を用いた塗料は、従来のビニル製アルキド樹脂を用いたものに比べて防錆性及び耐腐蝕性が改良された塗膜を生じる。

従つて、本発明により製造されるビニル製アルキド樹脂は、殊に防錆性が要求される金属塗膜用下塗り塗料あるいは一回塗り仕上げ塗料に利用することができ、その実用的効果は大きい。

代理人 弁護士 石 井 邦 彦

